

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-147671

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

C08L 23/00
C08L 27/06
C08L 31/04
C08L 33/04
C08L 69/00
// C08J 5/18

(21)Application number : 09-087369

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 21.03.1997

(72)Inventor : WATANABE ICHII

(30)Priority

Priority number : 08267848 Priority date : 18.09.1996 Priority country : JP

(54) CROSSLIKABLE POLYMER COMPOSITION AND ITS CROSSLINKED MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of improving chemical resistance, oil resistance and abrasion resistance without the breakage of the polymer chain and the generation of malodor by being irradiated with a small dose of active energy rays, and useful for automotive parts, etc., by compounding an amorphous polymer with a specific crosslinkable monomer.

SOLUTION: This crosslinkable polymer composition comprises (A) 100 pts.wt. of an amorphous polymer (e.g. a polystyrene resin, its elastomer) having a number-average mol.wt. of 10000-300000 and (B) 0.1-30 pts.wt. of a crosslinkable monomer [e.g. a multifunctional acrylic monomer, a multifunctional allyl monomer, concretely, tris(acryloxyethyl)isocyanurate, triallyl (iso)cyanurate] capable of restraining the molecular chain of the component A by the irradiation of active energy rays such as UV rays or electron rays.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-147671

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	
27/06		27/06	
31/04		31/04	A
33/04		33/04	
69/00		69/00	
審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-87369

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月21日

(31) 優先権主張番号 特願平8-267848

(32) 優先日 平8(1996) 9月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 渡辺 一司

広島県大竹市玖波4-4-2

(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 架橋性ポリマー組成物およびその架橋成形体

(57) 【要約】

【課題】 非晶性ポリマーが有する優れた性能を保持したまま耐薬品性、耐油性、耐摩耗性を向上させた架橋性ポリマー組成物およびその架橋成形体を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が10,000~300,000の範囲にある非晶性ポリマー(A)100重量部に対して、活性エネルギー線照射により非晶性ポリマー(A)の分子鎖を拘束できる架橋性モノマー(B)0.1~30重量部を配合してなる架橋性ポリマー組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 数平均分子量が 10,000~300,000 の範囲にある非晶性ポリマー (A) 100 重量部に対して、活性エネルギー線照射により非晶性ポリマー (A) の分子鎖を拘束できる架橋性モノマー (B) 0.1~30 重量部を配合してなる架橋性ポリマー組成物。

【請求項 2】 非晶性ポリマー (A) が、ポリスチレン系樹脂またはエラストマー、ポリアクリル系樹脂、ビニル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ブチラール樹脂、ポリオレフィン系樹脂またはエラストマー、またはこれらの混合物である請求項 1 記載の架橋性ポリマー組成物。

【請求項 3】 ポリスチレン系樹脂またはエラストマーが、ポリスチレン、スチレン-アクリルニトリル共重合体、スチレン-アクリルニトリル-ブタジエン共重合体またはスチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ジエン系ブロック共重合体である請求項 2 記載の架橋性ポリマー組成物。

【請求項 4】 ポリアクリル系樹脂が、ポリ (メタ) アクリル酸メチルまたはその他の (メタ) アクリル酸エステルの共重合体である請求項 2 記載の架橋性ポリマー組成物。

【請求項 5】 ビニル系樹脂が、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルまたはポリ塩化ビニリデンである請求項 2 記載の架橋性ポリマー組成物。

【請求項 6】 ポリオレフィン系ゴムまたはエラストマーが、ポリブタジエン、ポリイソプレンまたはエチレン-プロピレン共重合体である請求項 2 記載の架橋性ポリマー組成物。

【請求項 7】 架橋性モノマー (B) が多官能アクリル系モノマーまたは多官能アリル系モノマーである請求項 1~6 記載の架橋性ポリマー組成物。

【請求項 8】 活性エネルギー線が、電磁波、電子線及び/又は粒子線である請求項 1~6 記載の架橋性ポリマー組成物。

【請求項 9】 活性エネルギー線が、紫外線及び/又は電子線である請求項 1~8 記載の架橋性ポリマー組成物。

【請求項 10】 請求項 1~7 のいずれかに記載の架橋性ポリマー組成物を圧縮成形、真空成形、ブロー成形、射出成形または発泡成形した後、活性エネルギー線を照射して得られる成形体。

【請求項 11】 請求項 1~7 のいずれかに記載の架橋性ポリマー組成物を成形した後、活性エネルギー線を照射することを特徴とする架橋成形体の製造方法。

【請求項 12】 請求項 1~7 のいずれかに記載の架橋性ポリマー組成物を成形した後、活性エネルギー線を照射して得られるシート、絶縁シート、ホットメルト接着用シート、断熱シート。

【請求項 13】 請求項 1~7 のいずれかに記載の架橋

性ポリマー組成物を成形した後、活性エネルギー線を照射して得られるフィルム、繊維、単繊維、テープまたは容器。

【請求項 14】 請求項 1~7 のいずれかに記載の架橋性ポリマー組成物を成形した後、活性エネルギー線を照射して得られる人工皮革、パッキン、保護カバー。

【請求項 15】 請求項 1~7 のいずれかに記載の架橋性ポリマー組成物を成形した後、活性エネルギー線を照射して得られる自動車部品、家電製品部品または工業機械部品。

【請求項 16】 請求項 1~7 のいずれかに記載の架橋性ポリマー組成物を成形した後、活性エネルギー線を照射して得られる被覆ケーブル、チューブ、ベルトまたはギア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は架橋性ポリマー組成物およびその架橋成形体等に関し、更に詳しくは、種々の非晶性ポリマーが有する優れた性能を保持したまま耐薬品性、耐油性、耐摩耗性を大幅に向上させた架橋性ポリマー組成物およびその架橋成形体等に関する。

【0002】

【従来の技術】 合成樹脂に活性エネルギー線を照射し、分子間架橋を行う技術は広く知られ、例えばポリエチレン架橋が実用的に実施されている。非晶性ポリマーに関しては、例えば、特開平 8-59862 号公報にポリカーボネート樹脂やポリサルフォン樹脂に対し約 150℃ の高温下で活性エネルギー線を照射し、硬度を向上させた旨が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、非晶性ポリマーに室温状態で活性エネルギー線を照射しても、硬度に変化がない。非晶性ポリマーの架橋には、活性エネルギー線照射量を増やしたり、高温下で活性エネルギー線を照射する必要がある。このため、ポリマー鎖の切断や臭気の発生および着色等の問題が生じる場合があり、実用的な架橋方法とはいえない。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、非晶性ポリマーに特定の架橋性モノマーを混合した架橋性ポリマー組成物またはその成形体に活性エネルギー線を照射することにより、耐薬品性、耐油性、耐摩耗性が著しく改善され、非晶性ポリマーが有する優れた耐熱性、耐候性および機械的物性等の諸物性を保持したまま架橋成形体が得られること、および、本発明によれば架橋に必要な活性エネルギー線量が少なく、ポリマー鎖の切断や臭気発生も無いことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】 すなわち本発明の第一によれば、数平均分子量が 10,000~300,000 の範囲にある非晶

性ポリマー (A) 100重量部に対して、活性エネルギー線照射により非晶性ポリマー (A) の分子鎖を拘束できる架橋性モノマー (B) 0.1~30重量部を配合してなる架橋性ポリマー組成物が提供される。また本発明の第二によれば、上記架橋性ポリマー組成物を溶融して成形した後、活性エネルギー線を照射することにより架橋成形体の製造方法が提供される。また本発明の第三によれば、上記製造方法により得られる架橋成形体が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】

(架橋性ポリマー組成物) 本発明の架橋性ポリマー組成物に用いる非晶性ポリマー (A) は特に限定されないが、X線回折法で測定した結晶化度が20%以下、好ましくは10%以下のポリマーを使用することが好ましい。具体的には、任意の共重合性モノマーから重合されるポリスチレン系樹脂またはエラストマー、ポリアクリル系樹脂、ビニル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ブチラール樹脂、ポリオレフィン系樹脂またはエラストマーを使用することが好ましい。これらは単独でも2種以上を配合してもよく、更に、X線回折法で測定した結晶化度が20%以下となれば、これら以外の非晶性ポリマーを50重量%以下の範囲で配合することもできる。

【0007】ポリスチレン系樹脂またはエラストマーとしては、例えば、ポリスチレン、スチレン-アクリルニトリル共重合体、スチレン-アクリルニトリル-ブタジエン共重合体 (いわゆるABS樹脂)、スチレン-ブタジエン共重合体 (いわゆるSBR) が例示できる。更に、ポリスチレン系エラストマーであるスチレン-ジエン系ブロック共重合体としては、ゴム含有ポリスチレン系樹脂の他、BuLi等の有機アルカリ金属化合物を開始剤に用いるリビングアニオン重合で得られるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS)、SBSの完全 (または部分) 水素添加物 (SEBS)、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体 (SIS) およびSISの完全 (または部分) 水素添加物 (SEPS) 等が例示できる。これらのエラストマーのスチレン (硬質) 相および/またはゴム (軟質) 相はスチレン、ブタジエン、イソプレン以外のビニル化合物又はジエン化合物を含有してもよく、更に、これらのエラストマーの鎖構造は、直鎖状、分岐状および放射状のいずれでもよい。加えて、これらのエラストマーに含有されるオレフィンをエポキシ化したエポキシ変性品および (メタ) アクリル酸やグリシジルメタクリレートにグラフト変性した部分変性エラストマーも含まれる。ポリアクリル系樹脂としては、例えば、ポリ (メタ) アクリル酸メチル、その他のポリ (メタ) アクリル酸エステルの共重合体等が挙げられる。ビニル系樹脂としては、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等が例示で

きる。ポリオレフィン系樹脂またはエラストマーとしては、ポリブタジエン、ポリイソプレン等のジエン系エラストマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体等が例示できる。その他、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ブチラール樹脂が例示できる。

【0008】本発明で用いられる非晶性ポリマー (A) の数平均分子量は10,000~300,000、好ましくは40,000~200,000、更に好ましくは60,000~150,000の範囲である。上記分子量が10,000未満の場合は、本発明の目的物である多種架橋成形品を製造することが困難であり、製造されたとしても機械的強度は著しく低くなり、逆に300,000を上回る場合には、溶融粘度が高すぎて成形加工性が低減するため好ましくない。

【0009】本発明における架橋性モノマー (B) は、多官能アクリル系モノマー、多官能アリル系モノマーまたはこれらの混合モノマー等であることが好ましい。

【0010】多官能アクリル系モノマーとしては、エチレンオキシド (EO) 変性ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド (PO) 変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート、トリス (メタクリロキシエチル) イソシアヌレートおよびこれらの混合物が挙げられる。特にトリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート (即ち、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌル酸トリアクリル酸エステル) は皮膚刺激性が低く好ましく使用できる。なお、(メタ) アクリレートとは、アクリレートまたはメタアクリレートを示す。

【0011】多官能アリル系モノマーとしては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスフォネートおよびこれらの混合物等が挙げられる。

【0012】本発明の架橋性ポリマー組成物は、非晶性ポリマー (A) 100重量部に対し架橋性モノマー (B) を0.1~30重量部、好ましくは0.2~20重量部、更に好ましくは0.3~10重量部配合する。架橋性モノマー (B) の配合量が0.1重量部未満の場合は、非晶性ポリマー (A) の分子鎖を拘束するには不

十分で、耐薬品性、耐油性、耐摩耗性が満足できるレベルでなく、逆に30重量部を上回る場合には、得られる架橋成形体が剛直になりすぎて、靱性が低下する傾向があるため好ましくない。

【0013】本発明の架橋性ポリマー組成物には、必要に応じて開始剤、触媒、安定剤等を添加することができる。これらは、架橋性モノマー（B）に添加してもよいし、非晶性ポリマー（A）に添加してもよい。活性エネルギー線照射によって架橋できれば特に制限を受けない。特に活性エネルギー線に対して分子鎖切断、臭気、着色の発生が起こり易いポリマーに対しては、安定剤を添加することが好ましい。例えば、活性エネルギー線として紫外線を用いる場合は、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系等の光開始剤や光開始助剤、鋭感剤等が例示できる。

【0014】更に樹脂以外の成分として、充填剤、必要に応じて熱可塑性樹脂および硬化性オリゴマー、難燃剤、帯電防止剤、防カビ剤、可塑剤、粘性付与剤等の添加剤、ガラス繊維、ガラスビーズ、金属粉末、タルク、マイカ、シリカ等その他の無機、有機充填材、更には、染料、顔料等の着色剤等を配合することができる。

【0015】（架橋成形体の製造方法）本発明の架橋成形体は、上記架橋性ポリマー組成物を熔融混練した後、シート、フィルム、繊維、トレイ、容器、袋等の各種成形体に成形し、次いで活性エネルギー線を照射し、組成物に含まれる架橋モノマー（B）を架橋して架橋成形体を製造することに特徴がある。

【0016】本発明の架橋性ポリマー組成物の混練・成形方法としては、一般的な熔融混練機や成形機を使用することができる。熔融混練機としては例えば、押出機、ニーダー、ロール、スタティックスマキサー等が例示できる。成形機としては、押出成形機、圧縮成形機、真空成形機、圧空成形機、ブロー成形機、Tダイ型成形機、射出成形機、インフレーション成形機、プレス成形機等が例示できる。本発明では、上記熔融混練機や成形機によって架橋性ポリマー組成物を押出成形、圧縮成形、真空成形、ブロー成形、射出成形または発泡成形等のより成形した後、活性エネルギー線を照射する。なお、架橋性ポリマー組成物の成形後の活性エネルギー線照射の前後の適度な時期に、成形体の表面処理、例えば他の樹脂による被覆等の処理を施してもよい。

【0017】活性エネルギー線としては、電磁波、電子線（EB）、粒子線及びこれらの組み合わせが挙げられる。電磁波としては、紫外線（UV）、X線が挙げられる。これらの活性エネルギー線は、公知の装置を用いて照射することができる。電子線（EB）の場合の加速電圧としては100～5,000KV、照射線量としては0.1～30MRadの範囲が適当である。

【0018】活性エネルギー線を照射するときの温度は、非晶性ポリマー（A）と架橋性モノマー（B）の種

類あるいは比率等によって適宜選択でき、室温で架橋成形体を得ることができることはもちろん、成形体を形成した際の温度のまま照射して架橋成形体を得ることができる。この点、従来から熱架橋での製造は困難であったが、本発明による架橋性ポリマー組成物を使用すると形状安定性がよい成形体を製造することができる。

【0019】本発明の架橋性ポリマー組成物を用いて成形体を製造する際に、成形体がシートである場合には、絶縁シート、ホットメルト接着用シート、断熱シート等も含まれる。本発明の架橋性ポリマー組成物から得たホットメルト接着用シートは、加熱接着時の保型性に極めて優れている。

【0020】本発明の架橋成形体は、架橋性モノマーの配合により耐薬品性、耐油性、耐摩耗性に優れ、従来使用できなかった用途にも使用することができる。具体的には、フローカーベット材料、オープニングトリムウエザストリップ、ドアトリム、トランク内張等の表皮材料、天井材料、シート表皮材料その他の人工皮革製品、発泡品、クッション材料、インストルメントパネルのソフパッド材料、各種パッキン材料その他のパッキン、チェンジノブ下部の保護カバーその他の保護カバー、絶縁シート、断熱シート、ホットメルト接着用シートその他のシート、その他、フィルム、繊維、単繊維、ボトル、テープ、被覆ケーブル、チューブ、ベルトまたはギア等の自動車部品、家電製品部品工業機械部品および建築用部品とすることができる。

【0021】

【実施例】以下実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに制限されるものではない。

【0022】（実施例1～4、比較例1～4）表-1、表-2に示す割合で非晶性ポリマー（A）としてポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学（株）製「ユーピロンS3000」）またはSBS（日本合成ゴム（株）製「TR2000」）、架橋性モノマー（B）としてトリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート（日立化成（株）製「ファンクリルFA-731A」）またはトリアリルシアヌレートを200℃で5分間熔融混練した。得られた組成物を、プレス成形機を用い200℃で10分間、加熱プレスし、厚さ0.5mmのシートを得た。この段階では、まだ架橋反応は進行していなかった。このシートの両面に対し、表中でEB照射とある場合には、室温で加速電圧200KV、照射線量2MRad、吸収線量10Kgyの条件下で電子線照射を行いシートを架橋させた。得られたシートについて降伏強度(kgf/cm²)、破断強度(kgf/cm²)、破断伸度(%)、THF浸漬、トルエン浸漬、硬度(ショアA)、硬度(ショアD)について測定した。結果を表-1、2に示す。なお、表中、TACはトリアリルシアヌレート、ファンクリルは日立化成（株）製ファンクリル「FA-731

A」を示す。

【0023】（実施例5～8、比較例5）表-3に示す割合で、ポリスチレン系エラストマーとしてSBS（日本合成ゴム（株）製「TR2000」）、架橋モノマーとしてトリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート（日立化成（株）製「ファンクリルFA-731A」）またはトリアリルシアヌレートを180℃で5分間溶解混練した。得られた組成物をプレス成形機を用い180

表-1

組成・物性	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2
非晶性ポリマー(A)	PC97部	PC97部	PC97部	PC97部
架橋性モノマー(B)	無	無	TAC3部	ファンクリル3部
EB照射有無	無	有	有	有
降伏強度(kgf/cm ²)	780	770	750	740
破断強度(kgf/cm ²)	620	720	740	710
破断伸度(%)	30	20	30	100
THF浸漬*	溶解	溶解	膨潤	膨潤
硬度(ショアD)	78	80	83	83

*1: 室温(24時間)

(部は重量部を示す。)

【0025】

【表2】

表-2

組成・物性	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4
非晶性ポリマー(A)	SBS97部	SBS97部	SBS97部	SBS97部
架橋性モノマー(B)	無	無	TAC3部	ファンクリル3部
EB照射有無	無	有	有	有
トルエン浸漬*	溶解	溶解	膨潤	一部膨潤
硬度(ショアA)	75	75	78	78

*1: 室温(24時)

(部は重量部を示す。)

【0026】

【表3】

表-3

組成・物性	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例5
SBS ファンクリル TAC	100 2	100 5	100 10	100 5	100
外観	透明	若干白濁	白濁	透明	透明
100%トルエン(kg/cm ²)	40	40	50	50	40
破断強度(kg/cm ²)	130	260	280	250	90
破断伸度(%)	610	750	690	780	480
耐溶剤性*	*4	*4	膨潤	膨潤	溶解
硬度(ショアA)	85	90	90	90	80

*3: シクロヘキサン浸漬(室温1日)で評価した。

*4: 一部にゲル物を生じた。

℃で10分間、加熱プレスして厚さ0.5mmのシートを得た。この段階では、まだ架橋反応は進行していなかった。このシートに対し、室温で加速電圧5000KV、照射線量2Mrad、吸収線量20KGyの条件下で電子線照射を行いシートを架橋させた。結果を表-3に示す。

【0024】

【表1】

【0027】（結果）表-1より、本発明による架橋成

形体は、降伏強度および破断強度は比較例とほぼ同様で

あったが、架橋性モノマーとしてファンクリルを使用すると破断伸度に優れた。また本発明の架橋成形体は硬度に優れた。更に、THF 浸漬試験の結果から耐有機溶媒性に優れることが分かった。表-2より、本発明の架橋成形体は、硬度および耐溶剤性に優れることが分かった。表-3より、100%モシユラスは比較例と同様であったが、本発明の架橋成形体は、破断強度、破断伸度、硬度、耐溶剤性に優れることが分かった。

【0028】

【発明の効果】本発明の架橋成形体は、耐熱性、耐候性および機械的物性等の諸物性に優れる。また、本発明の架橋成形体の製造方法は、架橋に必要な活性エネルギー線量が少ないため、ポリマー鎖の切断や臭気発生が無い。従って、従来、ポリオレフィンエラストマー、軟質ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン系樹脂によって製造

されていた自動車の内装部品等にすることができる。また、従来、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ナイロン、ポリプロピレン（PP）等によって製造されているフィルム、繊維、ボトル等の市場分野の製品等にすることができ、更に従来、ポリマーアロイ化等の技術によりカバーしていた自動車部品、家電製品、工場機械部品、更に建築用部品等にすることができる。加えて、従来、耐油性のあるABS樹脂が用いられてきた冷蔵庫の内張り等、SEBS製部品に用いられてきた動的熱架橋技術、ポリウレタン製部品に用いられてきた熱架橋技術に代わる技術として使用することができる。動的熱架橋技術等の熱架橋技術は、成形時のライナー部分やバリ部分および不良製品等のリサイクルは不可能であったが、本発明の成形体では架橋方法が異なるため不良率を極めて低くすることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

// C 08 J 5/18

C 08 J 5/18